

2010 年度修士論文要旨

# OH 伸縮振動の基本音及び倍音を用いたフェノールとハロゲン化フェノールの分子内及び分子間水素結合の研究

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻尾崎研究室 言上隆之

【序論】 オルト位置換のハロゲン化フェノールにおける OH 伸縮振動は分子内水素結合の影響を受けることが知られているが, 溶媒との相互作用まで含めた水素結合の影響までは明らかとなっていない。これらの OH 伸縮振動は, セル長を変えることで赤外の基本音から可視域の高次倍音までの振動バンドを観測でき, その振動バンドは水素結合の影響を受けやすく吸収強度が強いので変化を捉えやすい。この吸収強度の変化の関係は基本音では水素結合により吸収強度が増大するが, 第一倍音では減少することが知られている。両者の振動バンドを比較する解析は水素結合を調べる上で重要となり報告例があるが<sup>1)</sup>, 高次倍音まで含めた解析はない。また, 強いプロトンドナーであるフェノールは分子間で起こる水素結合と誘電率が均衡しており, オルト位の置換基によりその影響をコントロールできる。この影響は気体と溶液の遷移波数の差である溶媒シフトに現れ, Buckingham は溶媒シフトの振動量子数に対する傾きが分子間相互作用の強さを表すことを示した<sup>2)</sup>。本研究ではフェノール及びハロゲン化フェノールの OH 伸縮振動の基本音から第三倍音までの溶媒シフト及び吸収強度を解析することで分子内と分子間水素結合及び溶媒効果について調べた。

【実験】 FT-NIR 分光器を用いて, 図 1 に示すフェノール及びハロゲン化フェノールを *n*-hexane, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> に溶解させた溶液のスペクトルを 15600-2500cm<sup>-1</sup> の範囲で測定して, 気体状態のスペクトルと比較した。また, Gaussian 09 プログラムを用いて, 密度汎関数法である DFT 計算により B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 及び B3LYP/cc-pVTZ のレベルで各フェノール分子の構造最適化計算と基準振動解析を行った。SCRF/IECF モデルにより用いた溶媒の誘電率での OH 伸縮振動の振動ポテンシャル計算と双極子モーメント関数の計算を行った。以上の計算結果から OH 伸縮振動の振動数と吸収強度の誘電率依存を求めた。

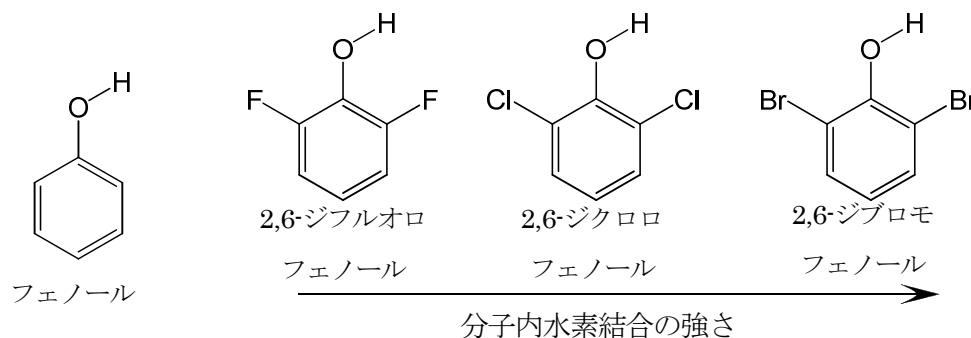


図 1 フェノールと各ハロゲン化フェノールの分子構造について

【結果と考察】 フェノール及びハロゲン化フェノールを溶媒に溶解させて、スペクトルを測定した結果、振動量子数が1から4の基本音から第三倍音までの振動バンドを観測できた。図2はそれぞれの振動量子数に対して溶媒シフトをプロットしたものである。溶媒分子ごとに見ていくと、

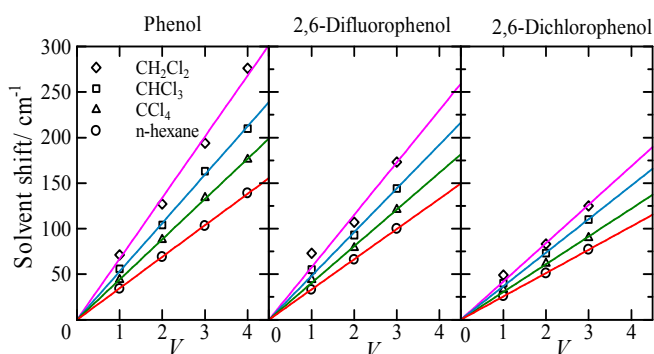


図2 溶媒シフトと振動量子数の関係

溶媒シフトの傾きは  $n\text{-hexane} < \text{CCl}_4 < \text{CHCl}_3 < \text{CH}_2\text{Cl}_2$  の順番で増大していったことから、この順番で分子間相互作用が強くなることがいえる。また、溶質分子ごとに見ていくと  $\text{Phenol} > 2,6\text{-Difluorophenol} > 2,6\text{-Dichlorophenol}$  の順番で溶媒シフトの傾きが減少していった。減少していく順番は図1の分子内水素結合が強くなる順番であるので、分子内水素結合が分子間水素結合を抑えていることがいえる。

図3のa)は実測におけるフェノールのOH伸縮振動の吸収強度を  $n\text{-hexane}$  溶媒中のものを基準とした  $\text{CCl}_4, \text{CHCl}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2$  の吸収強度比である。振動量子数が1, 2での吸収強度比を調べたところ、溶媒との分子間相互作用により基本音で増大したが、第一倍音で減少したことから水素結合的な振る舞いをしていることがいえる。一方、b)は量子化学計算による溶媒の誘電率依存の吸収強度比を調べたものであり、基本音で増大して第一倍音においても増大した。これはフェノールにおいても水素結合のような相互作用がなければピロールで見られた第一倍音の増大である溶媒効果的な振る舞いを示すことを意味する<sup>1)</sup>。それゆえに実測の結果においてはSCRF/IPCMモデルが再現できない水素結合のような溶媒効果以上の強い相互作用があることが考えられる。さらに高次倍音の吸収強度比を見たところ実測の第二倍音では基本音と同様に増大して、第三倍音では第一倍音と同様に減少した。よって、水素結合による吸収強度の変化には偶奇性が現れることが新たに分かった。この偶奇性は上記の溶媒シフトの傾きが大きいほど顕著に観測できた。したがって、分子間水素結合の形成による溶媒シフトの傾きの増大と振動量子数に対する吸収強度比には関係があり、基本音から高次倍音まで調べることでより弱い水素結合や溶媒効果を詳細に解析できることが分かった。

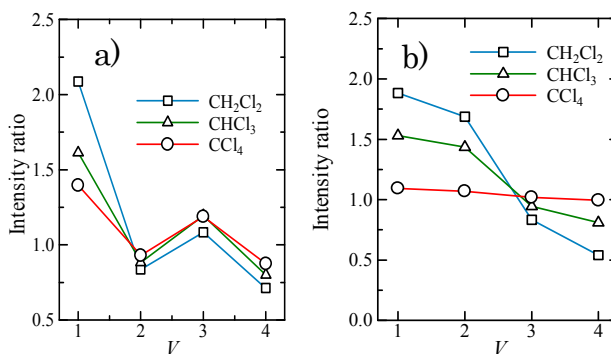


図3 フェノールのOH伸縮振動の偶奇性

a) 実測 b) 量子化学計算

を見たところ実測の第二倍音では基本音と同様に増大して、第三倍音では第一倍音と同様に減少した。よって、水素結合による吸収強度の変化には偶奇性が現れることが新たに分かった。この偶奇性は上記の溶媒シフトの傾きが大きいほど顕著に観測できた。したがって、分子間水素結合の形成による溶媒シフトの傾きの増大と振動量子数に対する吸収強度比には関係があり、基本音から高次倍音まで調べることでより弱い水素結合や溶媒効果を詳細に解析できることが分かった。

- 1) Y. Futami et al., *Chem. Phys. Lett.* **482**, 320-324 (2009).
- 2) A.D. Buckingham, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 753 (1960).